

УДК 541.64:539.2

КРАУНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИУРЕТАНЫ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

© 1995 г. Ю. В. Савельев, А. П. Греков, Е. Р. Ахрапович, В. Я. Веселов

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 43

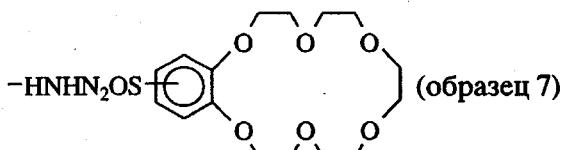
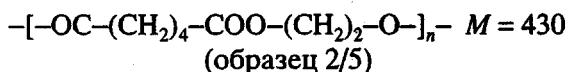
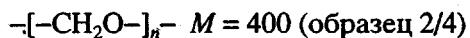
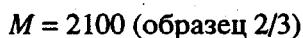
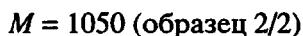
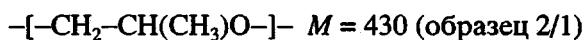
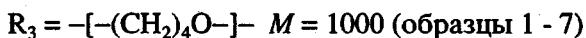
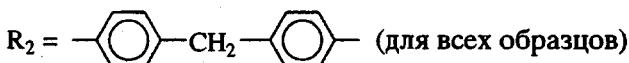
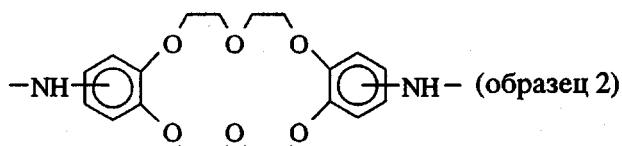
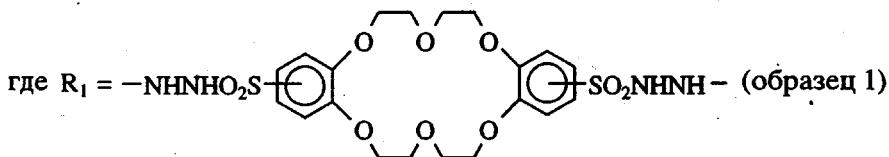
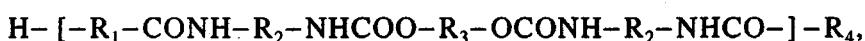
Поступила в редакцию 13.12.94 г.

Методами ИК-спектроскопии, термического анализа, ДСК и рентгеноструктурного анализа исследована структура полиуретанов, содержащих краун-эфирные фрагменты в основной цепи. Установлено влияние структуры производных краун-эфиров на фазовое состояние полиуретанов.

Включение макрогетероциклических фрагментов, в частности краун-эфиров, в структуру полиуретанов позволяет создавать полимеры, сочетающие в себе специфический свойства, характерные для полиуретанов, со способностью к комплексообразованию по отношению к катионам металлов [1, 2]. Комплексообразующая способность таких полимеров, ион-транспортные

свойства, проницаемость к молекулам простых газов во многом определяется их химической природой и фазовым состоянием [3, 4].

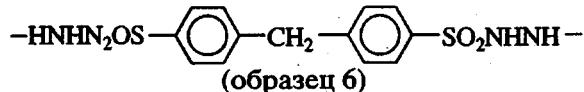
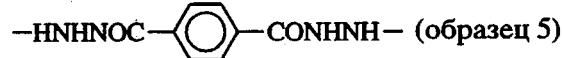
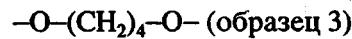
В настоящей работе приведены результаты исследования структурных особенностей полиуретанов, содержащих фрагменты краун-эфиров в основной цепи. Элементарное звено исследуемых полимеров имеет следующий вид:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полиуретанов осуществляли путем взаимодействия форполимёра, содержащего концевые изоцианатные группы с удлинителями макроцепи, в качестве которых использовали дигидразид дисульфонилбензо-18-краун-6 (I) и диаминодibenzo-18-краун-6 (II) с блокированием непрореагировавших изоцианатных групп моногидразидом сульфонилбензо-18-краун-6 (III). Сочинения I и III синтезировали по специально разработанной нами методике на основе описанной в работе [5].

В качестве объектов сравнения синтезировали полиуретаны, не включающие фрагменты краун-эфиров, где в качестве удлинителей были использованы следующие R:



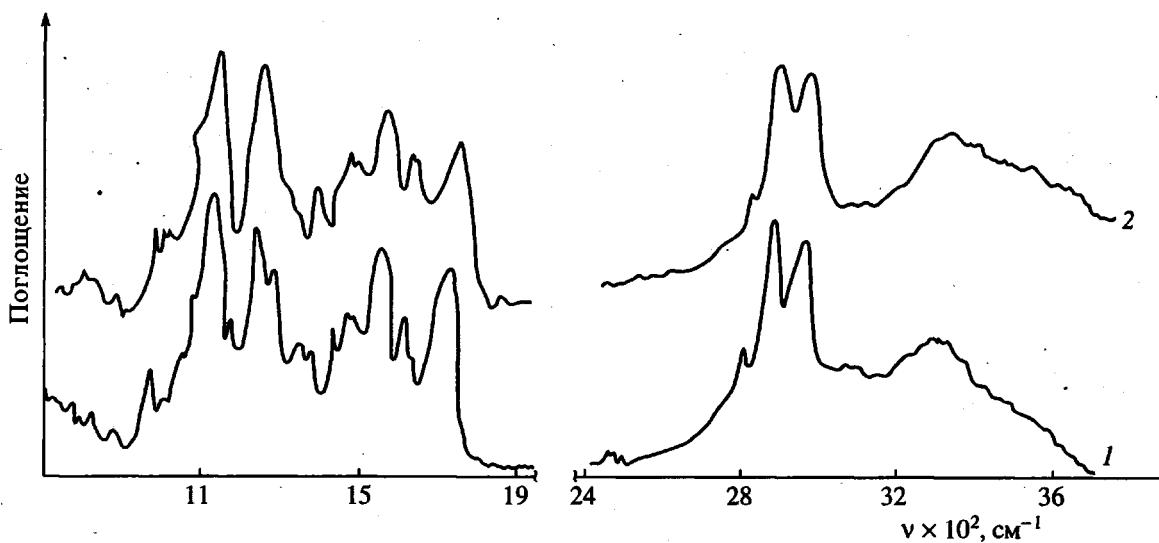


Рис. 1. ИК-спектры образцов 1 (1) и 2 (2) полиуретанов.

Полимерные образцы для ИК-исследований готовили в виде пленок толщиной 10 мкм из растворов ДМФА на тефлоновых подложках с последующей сушкой при 60°C до полного удаления растворителя. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-10 в области 400 - 4000 см⁻¹.

Термо- и термоокислительную деструкцию полимеров исследовали на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдеи в воздушной среде со скоростью подъема температуры 10 град/мин в динамическом режиме в интервале 20 - 800°C.

Теплоемкость образцов изучали в интервале -130 ... +200°C методом ДСК на диатермической оболочке. Скорость нагревания 2 град/мин.

Исследование надмолекулярной структуры осуществляли с помощью автоматического малоугольного рентгеновского дифрактометра типа КРМ-1 (CuK_α-излучение, отфильтрованное Ni пластинкой, режим пошагового автоматического сканирования).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах образцов 1 и 2 (рис. 1) наблюдаются полосы деформационных колебаний групп CH₂ в области 1400 - 1500 см⁻¹. Полоса 1482 см⁻¹ соответствует колебаниям δ (CH₂) краун-эфирного цикла. Для образца 1 колебания группы SO₂ проявляются в областях 1120 - 1160 и 1300 - 1350 см⁻¹, в области 3200 - 3400 см⁻¹ - валентные колебания NH.

В ИК-спектре поглощения образцов 1 и 2 имеются существенные различия ниже 1500 см⁻¹. Так, в спектре образца 1 наблюдаются полосы 1170, 1270 и 1340 см⁻¹, связанные с колебаниями группы SO₂, которые отсутствуют в спектре образца 2. В области деформационных колебаний группы

CH₂ (1400 - 1500 см⁻¹) в спектрах обоих образцов проявляются три полосы: 1420, 1460 и 1480 см⁻¹, однако характер распределения интенсивностей между ними существенно различен. В указанной области наблюдаются деформационные колебания группы CH₂ как полиэфирных фрагментов, так и краун-эфирного цикла. С изменением конформации цикла, по-видимому, и связаны различия в интенсивности указанных полос поглощения. Различия в области 1000 и 1300 см⁻¹ могут быть обусловлены изменением химической природы заместителя у бензольного кольца [6]. Однако следует отметить тождественный для обоих образцов характер колебаний полиэфирных фрагментов и уретановых групп.

Влияние структуры удлинителя макроцепи на характер термодеструкции исследовали для образцов 1, 3, 6. Экспериментальные данные указывают в основном на сходство механизма деструкции исследованных полимеров, подтверждением чего является идентичный S-образный характер кривых ТГА. Однако характер деструктивных процессов имеет и существенные различия. Температуры начала разложения T_h полимеров составляют 250, 225 и 220°C соответственно для образцов 1, 3 и 6. Температуры потери 10 и 50% массы (T₁₀ и T₅₀) для этих же образцов 350, 322, 294 и 422, 405, 388°C соответственно.

Для образцов 3 и 6 начало монотонного возрастания кривых ДТА отмечено для комнатной температуры, для образца 1 - для выше 100°C (рис. 2а). На кривой ДТА (рис. 2б) этому изменению соответствует резкий пик с минимумом при 100°C и максимумом при 130°C; для образца 6 указанный пик менее ярко выражен и вообще отсутствует для образца 3. Характер этого перехода зависит от природы жесткого блока; вероятно, он

связан с диссоциацией водородных связей между жесткими блоками [7], что соответствует способности к образованию водородных связей в ряду дигидразид дифенилметалдисульфокислоты - соединение I - 1,4-бутандиол.

Двустадийный характер окислительных процессов наиболее ярко выражен для образца 6 с резким перегибом кривой ДТА при 225°C, что соответствует началу окислительных процессов сульфонильной группы дигидразидного фрагмента [8]. Наличие сульфонильной группы в составе макрогетероциклического фрагмента (образец 1) меняет характер перегиба кривой ДТА, придавая ему менее резкий характер.

На кривых ДТГ отмечены пики, соответствующие максимальной скорости деструкции; для образцов 3 и 6 при 415, для образца 1 при 420°C. При этом потеря массы полимера составляет 58.5% (образец 1), 45.9% (образец 3) и 62.4% (образец 6). Структура дигидразида дифенилметалдисульфокислоты (образец 6) способствует увеличению скорости развития полисопряженной системы [9] и как следствие этого существенно снижается его термостабильность по сравнению с полимером на основе 1,4-бутандиола (образец 3) и соединения I (образец 1).

Наличие в макроцепи полиуретанов краун-эфирных фрагментов приводит к возникновению участков с различной жесткостью: жесткого изоцианатного, менее жесткого краун-эфирного и гибкого полиэфирного. Способность каждого из них к релаксации может заметно влиять на свойства полимера [7]. Исследование влияния структуры удлинителя макроцепи на фазовое состояние полимера на примере образцов 1 - 6 (рис. 3) показало, что их кривые теплоемкости являются типичными для аморфных, фазоразделенных систем: наблюдается скачок теплоемкости в области низких температур (-63 ... -43°C), связанный с процессом стеклования олигоэфирной составляющей и эндотермическим процессом размягчения жестких доменов с максимумом в области 110 - 120°C. Отсутствие эндотермических эффектов в области плавления кристаллической фазы исходной олигоэфирной составляющей (вблизи -3°C), свидетельствует о полном подавлении способности к кристаллизации в составе полиуретана.

Судя по величине высокотемпературного эндотермического эффекта, склонность к самоассоциации жестких фрагментов цепи понижается при переходе от 1,4-бутандиола (образец 3) к алифатическому (образец 4) и ароматическому (образец 5) дигидразидам и усиливается при переходе к краун-эфирным и сульфонилсодержащим фрагментам (образцы 1, 6 и 2).

Влияние природы олигоэфирной составляющей исследовали для образцов на основе соедине-

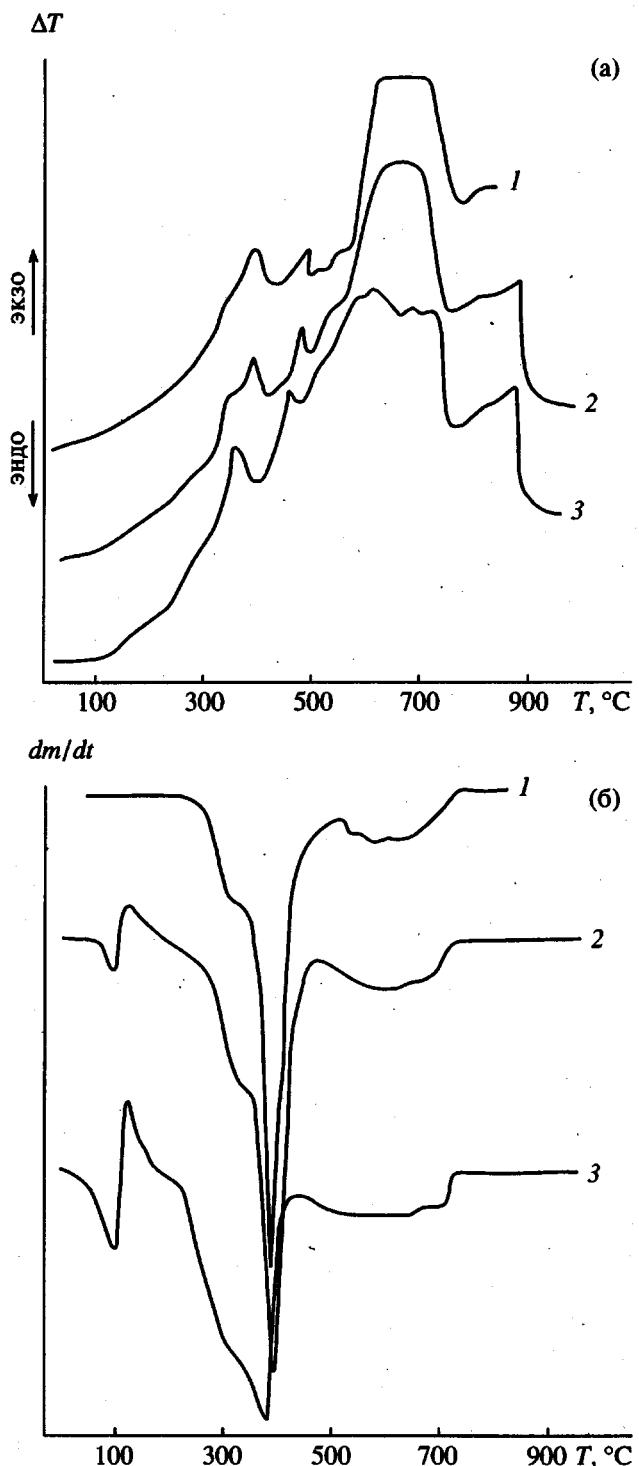


Рис. 2. Кривые ДТА (а) и ДТГ (б) образцов 3 (1), 6 (2) и 1 (3).

ния II и олигоэфиров различной природы и ММ (образцы 2/1 - 2/5).

В ряду полимеров на основе олигооксипропиленгликолов (образцы 2/1, 2/2 и 2/3) высокотемпературная релаксация слабее всего проявляется для образца 2/1, т.е. единственная область

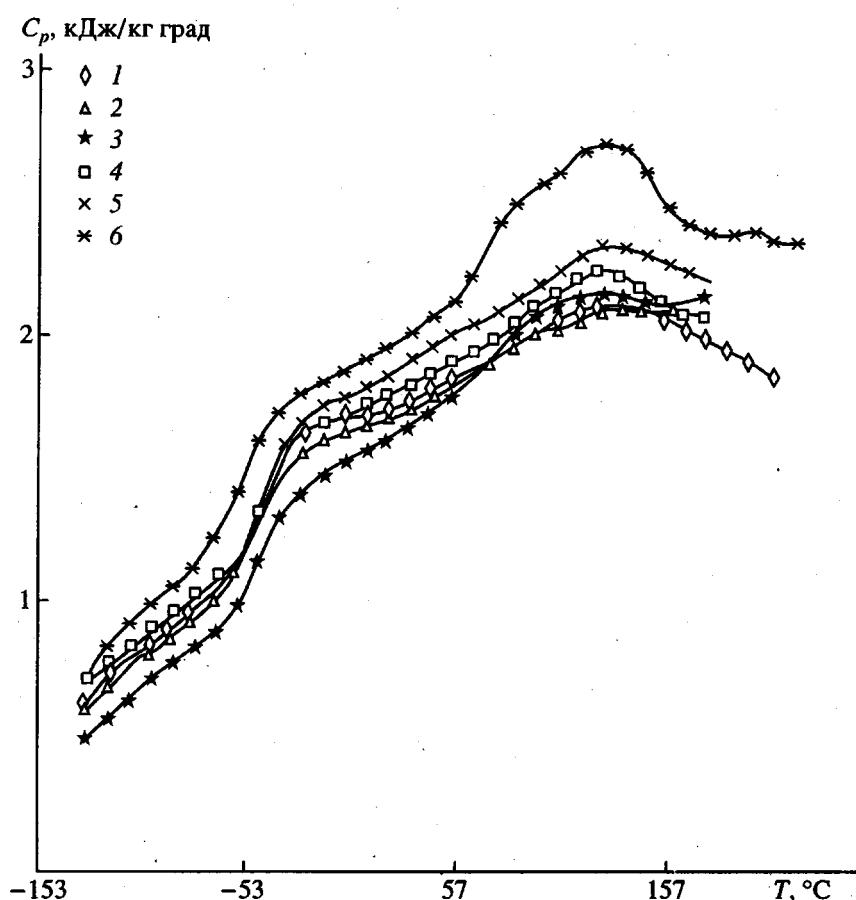


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости образцов 3 (1), 4 (2), 6 (3), 5 (4), 2 (5) и 1 (6).

скачкообразного изменения C_p относится к стеклованию гомогенной (однофазной) смеси гибких и жестких сегментов номинального состава (массовая доля гибких фрагментов 0.32). Занижение

(по сравнению с аддитивными) значений скачков теплоемкости при T_c для образцов 2/1 и 2/3 и появление на кривых теплоемкости особенностей, обусловленных процессами высокотемпературной релаксации, свидетельствует о возникновении структурной микрогетерогенности этих образцов. Для образца 2/4, в отличие от образца 2/1, скачок теплоемкости в области низких температур имеет меньшую ширину и смещен в сторону повышенных температур, что, вероятно, объясняется различием "сродства" олигоэфиров к жестким фрагментам макроцепи. Для образца 2/5 обнаружены две области энталпийной релаксации.

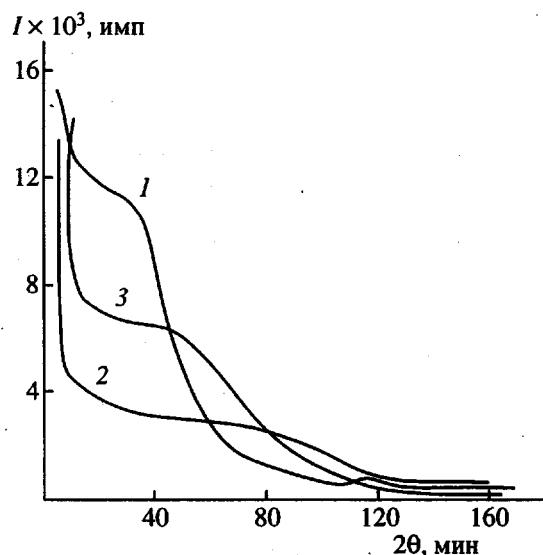


Рис. 4. Кривые малоуглового рассеяния образцов 1 (1), 2/2 (2) и 2/3 (3).

На основании анализа данных ДСК (рис. 3) можно сделать заключение, что полиуретаны с краун-эфирными фрагментами в основной цепи представляют собой микрогетерогенные аморфные системы, глубина расслоения в которых определяется совместимостью олигоэфирных и жестких фрагментов макроцепи. Последняя повышается по мере увеличения ММ олигоэфира одной химической природы и при переходе от простого к сложному олигоэфиру одной и той же молекулярной массы. Наличие краун-эфирных, главным образом сульфонилсодержащих фраг-

ментов в макроцепи полимеров, в значительной степени способствует этому процессу.

Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследовалась надмолекулярная структура образцов 1, 2/2 и 2/3 (рис. 4). Обнаружено, что данные полимеры характеризуются пространственной макрорешеткой жестких доменов с величиной большого периода (среднего расстояния между центрами двухближайших соседних доменов), равной 15 нм для образцов 1 и 2/2 (на основе полиэфиров с $M = 1000$) и 10.6 нм для образца 2/3 (полиэфир с $M = 2100$). В свою очередь более высокая интенсивность в области интерференционного максимума на кривой рассеяния образца 1 по сравнению с интенсивностью максимумов образцов 2/2, 2/3 свидетельствует о большей плотности упаковки жестких блоков в доменах, что подтверждают данные ДСК (рис. 3). Вместе с тем для всех образцов характерна значительная дисперсия размеров жестких доменов, на что указывает диффузный характер максимумов рассеяния на кривых этих образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. М.: Мир, 1986. С. 363.
- Saveleyev Yu.V., Veselov V.Ya., Grekov A.P., Akhranovich E.R. // 19 Int. Symp. on Macrocycl. Chem. Kansas, 1994. Pt B. P. 14.
- Химия комплексов "гость–хозяин". Синтез, структуры и применения / Под ред. Фегтле Ф., Вебера Э. М.: Мир, 1988. С. 511.
- Privalko V.P., Khaenko E.S., Grekov A.P., Saveleyev Yu.V. // Polymer. 1994. V. 35. № 8. P. 1730.
- Gogel G.W., Korzeniowski S.H. Makrocyclic Polyether Synthesis. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1982. P. 410.
- Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Химия, 1992. С. 397.
- Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979. С. 224.
- Греков А.П., Савельев Ю.В., Веселов В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1904.
- Греков А.П., Савельев Ю.В., Веселов В.Я., Федоренко О.М. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 5. С. 499.

Polyurethanes Containing Crown Ethers: Structure and Properties

Yu. V. Savel'ev, A. P. Grekov, E. R. Ahkranovich, and V. Ya. Veselov

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 253160 Ukraine*

Abstract – Structure and properties of polyurethanes containing the fragments of crown ethers in the main chain of polymer were studied by means of IR spectroscopy, thermal analysis, DSC, and X-ray diffraction analysis. The effect of the structure of various crown-ether derivatives on the phase state of polyurethanes was characterized.